УДК 541.66

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕКТИФИКАЦИИ ФОРМАЛИНА-СЫРЦА

В.И. Косинцев, М.А. Самборская, Е.А. Лактионова

Томский политехнический университет
E-mail: shell9@mail.ru

Разработана математическая модель ректификации формалина-сырца, учитывающая химические превращения и позволяющая проводить численный анализ эффективности разделения компонентов технологических потоков при различных режимах работы массообменной колонны и при изменении состава формалина-сырца. Выявлено различие в схемах взаимодействия формальдегида с водой и метанолом. Предложен механизм пересчета аналитических концентраций компонентов и расходов технологических потоков в составы и расходы псевдобинарных потоков. Установлены интервалы изменения межтарельчатого уноса при различных режимах орошения колонны и показана необходимость принятия мер по увеличению эффективности действующих контактных устройств.

Формалин, представляющий собой водный раствор формальдегида CH_2O и метанола CH_3OH, на сегодняшний день является одним из важнейших продуктов нефтехимической промышленности, спрос на который продолжает расти. По причине пожаро- и взрывоопасности предприятий данной отрасли методы математического моделирования более привлекательны по сравнению с методами моделирования физического, если требуется прогноз производительности промышленной установки или поиск оптимального режима ее функционирования. Математическая модель ректификации формалина-сырца позволяет получить профиль концентраций разделяемых веществ по высоте колонны и выполнить количественный анализ эффективности разделения при различных технологических режимах и составах формалина-сырца.

На сегодняшний день существует ряд подходов к моделированию процесса в ректификационных колоннах. В основе структуры любой модели ректификации лежат уравнения, описывающие межфазный перенос компонентов разделяемой смеси. Эти уравнения позволяют определить состав паровой фазы, покидающей ступень разделения, по известному составу жидкости на ней и составу поступающего пара. Математическое описание межфазного равновесия осложняется, в основном, многокомпонентностью и неидеальностью растворов. Водно-метанольный раствор формальдегида, образующийся в результате взаимодействия формальдегида, метанола и воды (система Ф-М-В), относится к многокомпонентным, неидеальным системам, осложненным химическими взаимодействиями [1]. Традиционно точность модели, в том числе

и модели парожидкостного равновесия, устанавливается путем сравнения результатов расчета с экспериментальными данными. Как правило, экспериментально определяют концентрации индивидуальных компонентов, образующих раствор, в жидкой и паровой фазах. При таком определении может быть утрачена информация об истинном компонентном составе раствора, обусловленном химическими реакциями между образующими его веществами и, следовательно, о коэффициентах активности соединений, существующих только в растворе. Система Ф-М-В не является исключением, т.е. ее равновесные характеристики (равновесные составы фаз и коэффициенты активности), полученные экспериментальным путем, никак не связаны с качественным составом раствора. Существующие на сегодняшний день математические модели парожидкостного равновесия этого раствора ориентированы на оценку коэффициентов активности только формальдегида, метанола и воды.

Учитывая способность формальдегида реагировать с водой и метанолом параллельно и независимо в смешанном растворителе [2] нами предложена совокупная схема [3], основанная на реакциях, которые протекают в бинарных растворах (Ф-М, Ф-В) [1, 4].

Ранее в основе математического описания равновесных свойств данной системы как содержащей реакции полимеризации использовалась схема, основанная на представлении об аналогии реакций формальдегида с водой и реакций формальдегида с метанолом [5]. Как видно из табл. 1, такая аналогия отсутствует.

Таблица 1. *Схемы реакций формальдегида в бинарных растворах*

Водный раствор формальдегида	Метанольный раствор формальдегида
F+A↔FA (I)	F+M↔FM (II)
FA+FA↔F_2A+A	F+FM↔F_2M
F_2A+FA↔F_3A+A	F+F_2M↔F_3M
F_{n-1}A+FA↔F_nA+A	F+F_{m-1}M↔F_mM

Здесь F – формальдегид; M – метанол; A – вода; F_iA (i=[1,n]) – полиоксиметиленгидраты; F_jM (j=[1,m]) – полиоксиметиленсольваты; n, m – максимально возможное количество атомов формальдегида в молекуле полиоксиметиленгидрата и полиоксиметиленсольвата, соответственно

Теория ассоциированных растворов и математическое описание фазового равновесия систем, компоненты которых вступают в химические взаимодействия – это основные инструменты установления взаимосвязи между коэффициентами активности компонентов, из которых образован раствор, и содержанием молекул этих веществ в растворе. Использование перечисленных инструментов применительно к системе Ф-М-В сопряжено с необходимостью, во-первых, точной оценки качественного и количественного состава раствора и, во-вторых, с выбором наиболее значимых превращений.

Анализ многочисленных исследований компонентного состава В-М растворов формальдегида показал, что в промышленной ректификационной колонне разделяемая смесь наряду с метанолом и водой может содержать более 10 веществ [6]. Возможность установления конкретной совокупности реакций в растворах формальдегида, и, как следствие, компонентного состава раствора при тех или иных условиях и на сегодняшний день представляет собой самостоятельную научную задачу.

Важность учета влияния химических реакций подтверждают существенные различия между коэффициентами активности, определенными из экспериментальных данных, и рассчитанными одним из наиболее универсальных методов, с учетом влияния структуры только формальдегида, метанола и воды [4].

Как известно, при ректификации происходит разделение раствора на индивидуальные компоненты или их смеси, различающиеся температурами кипения. О наличии продуктов химических реакций в системе Ф-М-В свидетельствует тот факт, что, несмотря на то, что минимальной температурой кипения обладает формальдегид (его температура кипения –19 °C), в колонне в качестве дистиллята отбирается почти чистый метанол (его температура кипения 64,5 °C).

Кроме того, в дистилляте отсутствует формальдегид, что позволяет нам утверждать, что он полностью расходуется на реакции с метанолом, водой и полиоксиметилсольватами. Нижние пределы интервалов экспериментально полученных значений температур кипения растворов формальдегида (у метанольного раствора [66,6...80,0]; у водного [99,1...100,0]; у водно-метанольного [70,1...95,8] при атмосферном давлении [7, 8]) существенно выше температуры кипения формальдегида, что также свидетельствует о его отсутствии в растворе, поскольку теоретический интервал температур кипения водных растворов должен находиться в пределах [–19,0...64,5], а метанольных – в интервале [–19,0...100,0].

Поскольку в ряде работ [1–3, 7, 8], посвященных экспериментальному изучению парожидкостного равновесия в данной системе, допущение об отсутствии паров формальдегида и продуктов реакции в паровой фазе признано уместным, коэффициент активности низкокипящего компонента (НК) в разработанной модели процесса рассчитывается по следующему уравнению:

$$\gamma_{нк} = \frac{P}{P^{o}_{CH_3OH} \cdot x_{CH_3OH} + P^{o}_{H_2O}(1 - x_{CH_3OH})},$$

здесь P – общее давление в системе, Па; P^{o} – давление паров чистого вещества, Па; x – мольная доля вещества в жидкой фазе.

Для моделирования ректификации формалина-сырца система Ф-М-В, находящаяся в колонне, рассматривается как псевдобинарный раствор, под низкокипящим компонентом которого подразумевается метанол. Поскольку присутствие продуктов реакций наряду с водой в составе раствора бесспорно, второй, высококипящий, компонент (ВК) представляет собой остальную часть раствора. На основе значений констант равновесия [4] реак-

ций I, II (табл. 1), в которые вступает формальдегид в смешанном растворителе, расходы и составы потоков в ректификационной колонне с учетом продуктов химических реакций рассчитываются по алгоритму, приведенному ниже.

Алгоритм расчета составов

1. Определение числа молей метиленгидратов n_{FA} выполняется на основе соотношения констант равновесия [2, 8] первых реакций (1, 2), в которые вступает формальдегид в смешанном растворителе:

$$CH_2O+H_2O \xleftrightarrow{Kp_{FA}} CH_2(OH)_2 \qquad (1)$$

$$CH_2O+CH_3OH \xleftrightarrow{Kp_{FM}} CH_3OCH_2OH \qquad (2)$$

$$n_{FA} = \frac{x_F \cdot Kp_{FA}}{Kp_{FA} + Kp_{FM}},$$

здесь x_F – аналитическая концентрация формальдегида (мол. %).

2. Определение числа молей метиленсольватов n_{FA}:

$$n_{FM} = \frac{x_F \cdot Kp_{FM}}{Kp_{FA} + Kp_{FM}}.$$

3. Расчет числа молей воды, не вступившей в реакции A^{free}, как остатка от исходного (аналитического) ее содержания на 100 моль раствора:

$$n_{A^{free}} = x_A - n_{FA}.$$

4. Расчет числа молей метанола, не вступившего в реакции M^{free}, как остатка от исходного (аналитического) его содержания на 100 моль раствора:

$$n_{M^{free}} = x_M - n_{FM}.$$

5. Определение мольных долей x_{FA}, x_{FM}, $x_{A^{free}}$, $x_{M^{free}}$:

$$x_i = 100 \cdot n_i / \sum_i n_i,$$

где i – FA, FM, A^{free}, M^{free}.

6. Определение мольных долей $A^{free}(x^{ps}_{A^{free}})$ и $M^{free}(x^{ps}_{M^{free}})$ как компонентов псевдобинарной системы:

– суммирование $x_{M^{free}}$ и $x_{A^{free}}$: $\Sigma = x_{A^{free}} + x_{M^{free}}$,
– вычисление:

$$x_j^{ps} = 100 \cdot x_i / \sum,$$

здесь x_j – аналитическая концентрация метанола или воды, соответственно; j–A^{free},M^{free}.

Алгоритм расчета расходов (кмоль/ч) псевдобинарных потоков

1. Расчет массовых долей FA, FM, A^{free}, M^{free}:

$$\bar{x}_j = \frac{Mr_j \cdot x_j}{\sum_j Mr_j \cdot x_j},$$

здесь FA, FM, A^{free}, M^{free}, Mr_j – молекулярная масса вещества j.

2. Расчет расходов потоков «по веществу» G_j, кг/ч:

$$G_j = \bar{x}_j \cdot G,$$

здесь G – расход технологического потока, кг/ч.

3. Расчет расходов псевдобинарных потоков G', кмоль/ч:

$$G' = \sum_j (G_j / Mr_j),$$

здесь $j \equiv A^{free}$, M^{free}.

Результаты пересчета составов и расходов реальных потоков в псевдобинарные с учетом химических реакций в потоках колонны представлены в табл. 2.

Таблица 2. *Результаты пересчета составов и расходов ректификационной колонны*

Наименование потока	Содержание веществ							
	мол. %				мас. %			
	FA	FM	A^{free}	M^{free}	FA	FM	A^{free}	M^{free}
Метанол-ректификат	0,41	0,05	3,71	95,83	0,62	0,11	2,12	97,16
Формалин-сырец	25,73	3,40	48,43	22,44	40,68	6,95	28,72	23,65
Формалин товарный	32,72	4,33	60,72	2,24	52,29	8,93	36,39	2,38

Параметры псевдобинарных потоков				
Наименование потока	расход		состав, мол. %	
	кг/с	кмоль/ч	A^{free}	M^{free}
Метанол-ректификат	1,20	0,04	3,73	96,27
Формалин-сырец	2,82	0,07	68,34	31,66
Формалин товарный	1,62	0,03	96,45	3,55

Расчеты по разработанной модели, основанной на методе счета «от тарелки к тарелке», выполняются в направлении от куба к дефлегматору по следующему алгоритму.

1. Расчет расходов и составов псевдобинарных технологических потоков.
2. Расчет изменения давления (P, Па) и температуры (T, К) по высоте колонны как функции давления по аппроксимирующей зависимости:

$$T = 595,001 \cdot e^{-40522,39/P}.$$

3. Расчет давления паров чистых веществ (воды и метанола) в зависимости от температуры и давления по высоте колонны методом Риделя-Планка-Миллера.
4. Исчерпывающая часть ректификационной колонны:

4.1. Расчет составов жидкости x_{1_j} и пара y_{1_j} на первой тарелке:

$$x_{1,j} = \frac{G \cdot y_{W,j} + W \cdot x_{W,j}}{F + \Phi},$$

$$y_{1,j} = y_{W,j} + E \cdot \left(\gamma_{W,j} \frac{P^{o}_{W,j}}{P_1} \cdot x_{1,j} - y_{W,j} \right),$$

здесь j – компонент технологического потока; G, W – расход потока пара и кубового остатка, соответственно, кмоль/ч; F, Φ – расход питания и орошения колонны, соответственно, кмоль/ч, x_{Wj} – содержание в жидкой фазе кубового остатка компонента j, мольные доли; y_{Wj} – содержание в паровой фазе ку-

бового остатка компонента j, мольные доли; $\gamma_{W,j}$ – коэффициент активности компонента j в кубовом остатке; E – эффективность контактного устройства.

4.2. Расчет составов жидкости и пара в исчерпывающей части колонны, начиная со 2 тарелки:

$$x_{i,j} = \frac{G \cdot y_{i-1,j} + W \cdot x_{W,j}}{F + \Phi},$$

$$y_{i,j} = y_{i-1,j} + E \cdot \left(\gamma_{i,j} \frac{P_{i,j}^0}{P_i} \cdot x_{i,j} - y_{i-1,j} \right),$$

здесь i – порядковый номер контактного устройства.

5. Укрепляющая часть ректификационной колонны.

5.1. Расчет составов жидкости и пара в укрепляющей части:

$$x_{i,j} = \frac{\Phi x_{p,j} + W x_{w,j} + G y_{i-1,j}}{\Phi + F},$$

$$y_{i,j} = y_{i-1,j} + E \cdot \left(\gamma_{i,j} \frac{P_{i,j}^0}{P_i} \cdot x_{i,j} - y_{i-1,j} \right),$$

здесь $x_{P,j}$ – содержание в дистилляте компонента j, мольные доли; P_i – давление на i-ой тарелке.

6. Расчет массовых концентраций НК и ВК на основе мольных, полученных по пп. 4, 5.
7. По высоте колонны рассчитываются меняющиеся с изменением состава физические свойства потоков:
   7.1. плотность парового потока;
   7.2. плотность потока жидкости;
   7.3. поверхностное натяжение потока жидкости.
8. Расчет эффективности колпачковой тарелки по высоте колонны.

Допущения в модели:

1. Истинный компонентный состав системы Ф-М-В в колонне: H_2O; $CH_2(OH)_2$; CH_3OH; CH_3OCH_2OH.
2. Исходная смесь рассматривается как псевдобинарная, низкокипящим компонентом которой является метанол.
3. Питание подается при температуре кипения смеси.
4. Количество жидкости (нагрузка по жидкости) по высоте секции постоянна.
5. Количество поднимающегося по колонне пара постоянно по высоте колонны.
6. Флегма на орошение подается при температуре кипения.
7. Колонна снабжена полным дефлегматором.
8. Кипятильник работает как полный испаритель.
9. Массопередача на тарелках колонны эквимолярная.
10. В зоне массобмена на тарелке осуществляется полное вытеснение по пару.

Проверка целесообразности разработанной модели выполнена с помощью критерия Фишера $F_н$ по условию целесообразности: $F_н > F(P,k_1,k_2)$.

Поскольку для химико-технологических расчетов доверительная вероятность P=0,95 [9]; и для данной модели числа степеней свободы k_1=3, k_2=3, то $F(P,k_1,k_2)$=9,3 [10].

Параметры разработанной модели представлены в табл. 3 и свидетельствуют о ее высокой эффективности.

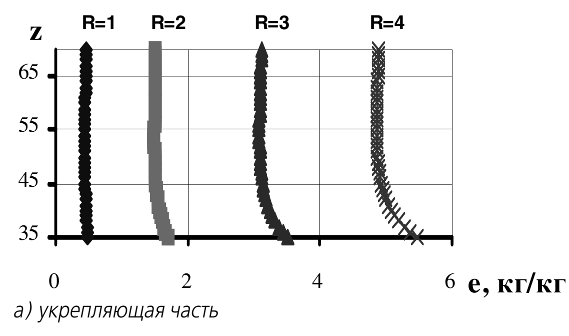
Таблица 3. *Параметры разработанной модели*

Параметр	Флегмовое число			
	1	2	3	4
y_s	45,97	43,82	42,95	42,49
s_a^2	20,67	0,00	3,43	8,00
s_y^2	2195,82	2260,64	2294,44	2314,27
F_y	106,22	5023634,96	668,50	289,28

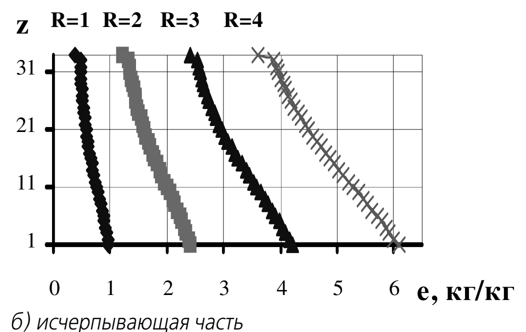
y_s – среднеарифметическое всех измерений; s_a^2 – дисперсия адекватности; s_y^2 – дисперсия относительно среднеарифметического

Традиционно оценка пригодности контактного устройства для проведения процесса определяется по величине межтарельчатого уноса e, оптимальная величина которого e_{opt} находится в интервале [0,2...0,32] кг жидкости/ кг пара.

На основе текущих составов потоков и их физических свойств получены его значения по высоте колонны (рисунок).



а) укрепляющая часть



б) исчерпывающая часть

Рисунок. *Распределение межтарельчатого уноса по высоте ректификационной колонны при различных величинах орошения (z – номер ступени разделения)*

Очевидно, что в колонне только при минимальном флегмовом числе значения межтарельчатого уноса приближаются к оптимальным, и лишь в укрепляющей части. В целом процесс в ректификационной колонне проводится при высоких величинах межтарельчатого уноса жидкости, что свидетельствует о необходимости модернизации действующих контактных устройств.

Таким образом, выполненная работа позволяет моделировать процесс промышленной ректификации смеси Ф-М-В, осложненный химическими взаимодействиями между компонентами, адекватно оценивать целесообразность использования тех или иных типов контактных устройств, оптимизировать технологический режим работы колонны.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Огородников С.К. Формальдегид. – Л.: Химия, 1984. – 280 с.
2. Коган Л.В. Изучение состояния водно-метанольных растворов формальдегида методом ЯМР // Журнал прикладной химии. – 1979. – Т. 52. – № 12. – С. 2725–2729.
3. Косинцев В.И., Самборская М.А., Лактионова Е.А. Моделирование компонентного состава растворов с химическими реакциями // Компьютерное и математическое моделирование в естественных и технических науках: Матер. I Всеросс. научной Internet-конф. (январь–февраль 2001 г.). – Тамбов, 2001. – Вып. 1. – С. 89–92.
4. Блажин Ю.М., Коган Л.В., Вагина Л.К. и др. Равновесие жидкость – пар в системе формальдегид – метанол – вода при атмосферном и пониженном давлении // Журнал прикладной химии. – 1976. – Т. 49. – № 1. – С. 174–178.
5. Коган Л.В. Математическое описание фазового поведения систем, компоненты которых вступают в реакции полимеризации // Журнал прикладной химии. – 1971. – Т. 44. – № 9. – С. 2149–2151.
6. Косинцев В.И., Самборская М.А., Лактионова Е.А. Определение термодинамических свойств для моделирования массообменных процессов получения товарного формалина // Известия Томского политехнического университета. – 2004. – Т. 307. – № 2. – С. 38–40.
7. Коган Л.В., Огородников С.К. Равновесие между жидкостью и паром в системе формальдегид – метанол – вода // Журнал прикладной химии. – 1980. – Т. 53. – № 1. – С. 119–124.
8. Уокер Дж. Формальдегид. – М.: Госхимиздат, 1957. – 608 с.
9. Миронов В.М., Беляев В.М. Основы автоматизированного проектирования химических производств. – Томск: Изд-во ТПУ, 2001. – 167 с.
10. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии: учебное пособие для химико-технологических вузов. – М.: Высшая школа, 1978. – 319 с.

УДК 543.253